

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
30. Juni 2005 (30.06.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/058853 A3

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07D 307/08,
307/32

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/013811

(22) Internationales Anmeldedatum:
4. Dezember 2004 (04.12.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10357715.7 9. Dezember 2003 (09.12.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): BASF Aktiengesellschaft [DE/DE]; 67056
Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): RÖSCH, Markus
[DE/DE]; Sours-Allee 13, 55276 Dienheim (DE).
PINKOS, Rolf [DE/DE]; Birkental 3a, 67098 Bad
Dürkheim (DE). HESSE, Michael [DE/DE]; Weinbi-
etstr.10, 67549 Worms (DE). SCHLITTER, Stephan
[DE/DE]; Mainstr. 2, 67117 Limburgerhof (DE). JU-
NICKE, Henrik [DE/DE]; Friedrichsplatz 8, 68165
Mannheim (DE). SCHUBERT, Olga [RU/DE];
Friedrich-Profit-Str. 10, 67063 Ludwigshafen (DE).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF DEFINED MIXTURES OF THF, BDO AND GBL BY GAS PHASE HY-
DROGENATION

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON DEFINIERTEN GEMISCHEN AUS THF, BDO UND GBL
DURCH GASPHASENHYDRIERUNG

(57) Abstract: The invention relates to a method for variable production of mixtures of optionally alkyl-substituted BDO, GBL and THF by two-stage hydrogenation in the gaseous phase of C4-dicarboxylic acids and/or the derivatives thereof, characterized in that a) a gas flow of C4-dicarboxylic acids and/or the derivatives thereof is hydrogenated in a first stage in the gaseous phase on a catalyst at a pressure of 2-100 bars and at a temperature of 200 °C to 300 °C in a first reactor in the presence of a catalyst in the form of catalyst moulded bodies with a volume of less than 20 mm³, consisting of 5 - 95 wt. % Cu-oxide and 5 - 95 wt. % of an oxide with acid centres in order to form a flow mainly consisting of optionally aryl-substituted GBL and THF, b) succinic anhydride optionally arising therefrom is separated by partial condensation, c) the products THF, water and GBL which remain predominantly in the gaseous phase during said partial condensation are reacted at the same pressure or at a pressure which is reduced in order to reduce flow losses in the hydrogenation circuit at a temperature of 150 to 240 °C in a second reactor on a catalyst of \geq 95 wt. % CuO and 5 to 95 wt. % of one or several oxides selected from the group consisting of ZnO, Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, ZrO₂, CeO₂, MgO, CaO, SrO, BaO, La₂O₃, and Mn₂O₃ in order to form a mixture consisting of a flow containing BDO, GBL and THF, d) the hydrogen is separated from the products and returned to the hydrogenation, e) the products THF, BDO, GBL and Wasser are separated in a distillatory manner, a flow rich in GBL is optionally returned to the second reactor or is optionally removed therefrom and BDO, THF and GBL are processed in a distillatory manner, and the ratio of the products THF, GBL and BDO is adjusted in relation to each other in the region of 10 to 100 wt. % THF, 0 to 90 wt. % GBL and 0 to 90 wt. % BDO exclusively by varying the temperatures in the two hydrogenation areas, in addition to that of the GBL return flow.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur variablen Herstellung von Gemischen von gegebenenfalls alkylsubstituiertem BDO, GBL und THF durch zweistufige Hydrierung in der Gasphase von C4-Dicarbonsäuren und/oder deren Derivaten, dadurch gekennzeichnet, dass man a) in einem ersten Schritt in der Gasphase einen Gasstrom von C4-Dicarbonsäuren und/oder deren Derivaten an einem Katalysator bei einem Druck von 2 bis 100 bar und einer Temperatur von 200°C bis 300°C in einem ersten Reaktor in Gegenwart eines Katalysator in Form von Katalysatorformkörpern mit einem Volumen kleiner als 20 mm³, die 5 bis 95 Gew.-% Cu-Oxid und 5 bis 95 Gew.-% eines Oxids mit sauren Zentren zu einem hauptsächlich aus gegebenenfalls alkylsubstituiertem GBL und THF haltigen Strom hydriert, b) eventuell entstandenes Bernsteinsäureanhydrid durch Partialkondensation abtrennt, c) die bei der Partialkondensation überwiegend in der Gasphase verbliebenen Produkte THF, Wasser und GBL unter gleichem oder um die Strömungsverluste im Hydrierkreislauf verringerten Druck und einer Temperatur von 150 bis 240°C in einem zweiten Reaktor an einem Katalysator der \geq 95 Gew.-% CuO und 5 bis 95 Gew.-% eines oder mehrerer Oxide ausgewählt aus der Gruppe ZnO, Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, ZrO₂, CeO₂, MgO, CaO, SrO, BaO, La₂O₃, und Mn₂O₃ zu einem Gemisch aus BDO, GBL und THF enthaltenden Strom umsetzt, d) den Wasserstoff von den Produkten abtrennt und in die Hydrierung zurückführt, e) die Produkte THF, BDO, GBL und Wasser destillativ trennt, einen GBL-reichen Strom in den zweiten Reaktor gegebenenfalls zurückführt oder gegebenenfalls ausschleust und BDO, THF und GBL destillativ aufarbeitet., und das Verhältnis der Produkte THF, GBL und BDO zueinander im Bereich von 10 bis 100 Gew.-% THF, 0 bis 90 Gew.-% GBL und 0 bis 90 Gew.-% BDO nur durch Variation der Temperaturen in beiden Hydrierzonen sowie gegebenenfalls des GBL-Rückführstroms eingestellt wird.



WO 2005/058853 A3



WECK, Alexander [DE/DE]; Buttstädter Strasse 9, 67251 Freinsheim (DE). **WINDECKER, Gunther** [DE/DE]; Von-Sturmfeder-Strasse 7, 67067 Ludwigshafen (DE).

(74) **Gemeinsamer Vertreter:** BASF Aktiengesellschaft; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,

GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

(88) **Veröffentlichungsdatum des internationalen**

Recherchenberichts: 4. August 2005

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/013811

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07D307/08 C07D307/32

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 99/35136 A (EURODIOL S.A; BERTOLA, ALDO) 15 July 1999 (1999-07-15) cited in the application page 1, line 5 - line 7 page 3, line 9 - line 11 page 4, line 4 - line 10 page 4, line 16 - line 20 page 5, line 27 page 6, line 6 page 6, line 10 - line 12 page 7, line 20 - line 21 -----	1-23
A	DE 100 61 556 A1 (BASF AG) 13 June 2002 (2002-06-13) cited in the application page 3, paragraph 19 - paragraph 23 page 4, paragraphs 44,47 page 8; tables 2,3 ----- --/--	1-23

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- * & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 June 2005

Date of mailing of the international search report

13/06/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hoepfner, W

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/013811

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>WO 97/43234 A (KVAERNER PROCESS TECHNOLOGY LIMITED; TUCK, MICHAEL, WILLIAM, MARSHALL;) 20 November 1997 (1997-11-20) cited in the application page 1, line 2 - line 3 page 4, line 14 - line 20 page 8, line 15 - line 17 page 8, line 33 - page 9, line 9 -----</p>	1-23

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/013811

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9935136	A	15-07-1999	BE 1011699 A6	07-12-1999
			AT 216378 T	15-05-2002
			AU 741416 B2	29-11-2001
			AU 2615499 A	26-07-1999
			BR 9904795 A	16-05-2000
			CA 2280883 A1	15-07-1999
			CN 1255920 A	07-06-2000
			DE 69901274 D1	23-05-2002
			DE 69901274 T2	12-12-2002
			WO 9935136 A1	15-07-1999
			EP 0977746 A1	09-02-2000
			ES 2175943 T3	16-11-2002
			JP 2001515519 T	18-09-2001
			US 6288245 B1	11-09-2001
DE 10061556	A1	13-06-2002	AT 276986 T	15-10-2004
			CN 1479707 A	03-03-2004
			DE 50103810 D1	28-10-2004
			WO 0248128 A2	20-06-2002
			EP 1343743 A2	17-09-2003
			ES 2227309 T3	01-04-2005
			JP 2004525092 T	19-08-2004
			US 2004039214 A1	26-02-2004
WO 9743234	A	20-11-1997	AU 707824 B2	22-07-1999
			AU 2782097 A	05-12-1997
			BR 9709250 A	09-05-2000
			CA 2255912 A1	20-11-1997
			CN 1218450 A ,C	02-06-1999
			DE 69715640 D1	24-10-2002
			DE 69715640 T2	06-02-2003
			EP 0922022 A1	16-06-1999
			ES 2184088 T3	01-04-2003
			WO 9743234 A1	20-11-1997
			JP 2000510475 T	15-08-2000
			KR 2000011015 A	25-02-2000
			NO 985291 A	13-11-1998
			TW 413673 B	01-12-2000
			US 6077964 A	20-06-2000
			ZA 9703971 A	23-03-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/013811

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07D307/08 C07D307/32

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, PAJ, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 99/35136 A (EURODIOL S.A; BERTOLA, ALDO) 15. Juli 1999 (1999-07-15) in der Anmeldung erwähnt Seite 1, Zeile 5 - Zeile 7 Seite 3, Zeile 9 - Zeile 11 Seite 4, Zeile 4 - Zeile 10 Seite 4, Zeile 16 - Zeile 20 Seite 5, Zeile 27 Seite 6, Zeile 6 Seite 6, Zeile 10 - Zeile 12 Seite 7, Zeile 20 - Zeile 21 -----	1-23
A	DE 100 61 556 A1 (BASF AG) 13. Juni 2002 (2002-06-13) in der Anmeldung erwähnt Seite 3, Absatz 19 - Absatz 23 Seite 4, Absätze 44,47 Seite 8; Tabellen 2,3 ----- -/-	1-23

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

3. Juni 2005

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

13/06/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hoepfner, W

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/013811

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>WO 97/43234 A (KVAERNER PROCESS TECHNOLOGY LIMITED; TUCK, MICHAEL, WILLIAM, MARSHALL;) 20. November 1997 (1997-11-20) in der Anmeldung erwähnt Seite 1, Zeile 2 - Zeile 3 Seite 4, Zeile 14 - Zeile 20 Seite 8, Zeile 15 - Zeile 17 Seite 8, Zeile 33 - Seite 9, Zeile 9 -----</p>	1-23

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/013811

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9935136 A	15-07-1999	BE 1011699 A6 AT 216378 T AU 741416 B2 AU 2615499 A BR 9904795 A CA 2280883 A1 CN 1255920 A DE 69901274 D1 DE 69901274 T2 WO 9935136 A1 EP 0977746 A1 ES 2175943 T3 JP 2001515519 T US 6288245 B1	07-12-1999 15-05-2002 29-11-2001 26-07-1999 16-05-2000 15-07-1999 07-06-2000 23-05-2002 12-12-2002 15-07-1999 09-02-2000 16-11-2002 18-09-2001 11-09-2001
DE 10061556 A1	13-06-2002	AT 276986 T CN 1479707 A DE 50103810 D1 WO 0248128 A2 EP 1343743 A2 ES 2227309 T3 JP 2004525092 T US 2004039214 A1	15-10-2004 03-03-2004 28-10-2004 20-06-2002 17-09-2003 01-04-2005 19-08-2004 26-02-2004
WO 9743234 A	20-11-1997	AU 707824 B2 AU 2782097 A BR 9709250 A CA 2255912 A1 CN 1218450 A ,C DE 69715640 D1 DE 69715640 T2 EP 0922022 A1 ES 2184088 T3 WO 9743234 A1 JP 2000510475 T KR 2000011015 A NO 985291 A TW 413673 B US 6077964 A ZA 9703971 A	22-07-1999 05-12-1997 09-05-2000 20-11-1997 02-06-1999 24-10-2002 06-02-2003 16-06-1999 01-04-2003 20-11-1997 15-08-2000 25-02-2000 13-11-1998 01-12-2000 20-06-2000 23-03-1998